

氧化石墨烯掺杂含量对石墨烯/PEDOT:PSS 复合材料电化学性能的影响

朱雪乔¹ 杜 娟^{1*} 袁 琪² 罗 艳¹ 钟 毅¹

(1.东华大学生态纺织教育部重点实验室,上海 201620;2.吴江出入境检验检疫局,苏州 215200)

摘 要 采用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯(GO),利用原位聚合法合成 GO/聚 3,4-二氧乙烯噻吩:聚苯乙烯磺酸(GO/PEDOT:PSS)复合材料,并使用碘化氢整体还原法生成还原氧化石墨烯(RGO)/PEDOT:PSS 复合材料,同时考察了 GO 掺杂量对 RGO/PEDOT:PSS 复合材料电化学性能的影响。通过 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜、电化学测试等方法对所制材料进行了表征和性能测试。结果表明:GO 与 PEDOT:PSS 的质量比为 6:20 时合成的 RGO/PEDOT:PSS 复合材料具有最佳的电化学性能。

关键词 氧化石墨烯,石墨烯/聚 3,4-二氧乙烯噻吩:聚苯乙烯磺酸,电化学性能,掺杂

Influence of GO dose on the electrochemical property of RGO/PEDOT:PSS

Zhu Xueqiao¹ Du Juan¹ Yuan Qi² Luo Yan¹ Zhong Yi¹

(1.Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620; 2. Wujiang Entry Exit Inspection and Quarantine Bureau, Suzhou 215200)

Abstract Using a modified Hummers method, graphene oxide(GO) was synthesized. Then GO/PEDOT:PSS composites were synthesized by in-situ polymerization, and reduced with HI to get RGO/PEDOT:PSS. The electrochemical performance of RGO/PEDOT:PSS with different content of GO were analyzed using electrochemical test. RGO/PEDOT:PSS were characterized by XRD, Raman and SEM. It was found that when the dose proportion of GO and PEDOT:PSS was 6:20, the RGO/PEDOT:PSS had best electrochemical properties.

Key words graphene oxide, RGO/PEDOT:PSS, electrochemical performance, doping

石墨烯是一种由碳原子紧密堆积构成的二维晶体,碳原子之间以 sp^2 杂化轨道键合形成蜂窝状的晶格,具有超强的力学强度、高热导率、高透光率、高比表面积和奇特的电学性能^[1]等特点。在超级电容器领域,石墨烯是应用前景广阔的碳材料。目前市售的双电层电容器的电极材料以活性炭为主。一般而言,活性炭材料可能含有部分金属杂质,在高电压下杂质会损坏器件,而且活性炭的结构不利于离子的传输。而石墨烯是一种 sp^2 杂化的碳,具有更好的化学稳定性,同时石墨烯的表面结构更利于电解液离子的接近与吸附或脱附,实现快速的充放电过程^[2]。

聚噻吩具有可逆的电化学氧化还原特性,其具有的赝电容与石墨烯的双电容相结合具有协同作用,具有良好的电化学性能,可以应用于超级电容器

的电极材料之中。Liu 等^[3]将还原氧化石墨烯(RGO)/聚 3,4-二氧乙烯噻吩(PEDOT):聚苯乙烯磺酸(PSS)复合薄膜的电导率提高至 92.5 S/cm。Zheng 等^[4]发现 GO/PEDOT:PSS 纳米复合薄膜可以通过材料的界面控制传感机制进而应用于氢气探测方面。Chen 等^[5]合成了 PEDOT:PSS 与功能化石墨烯/聚氨酯非共价结合的电场活化聚合物(PEDOT:PSS-RGO@PU),该聚合物具有介电损耗、损耗模量和损耗因数低的特点,有望应用于微驱动机械装置。本研究首先采用改进的 Hummers 法制备出氧化石墨烯(GO),再以 GO 作为掺杂中间体,通过改变掺杂的 GO 含量,制备出一系列 GO/PEDOT:PSS 复合材料,再利用碘化氢(HI)整体还原法得到 RGO/PEDOT:PSS 复合材料。利用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜和电化学工

作者简介:朱雪乔(1992-),女,硕士,主要研究方向为石墨烯复合材料。

联系人:杜娟(1971-),女,副教授,从事新材料和助剂研究工作。

作站等对复合材料电化学性能进行相关测试及表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3,4-乙烯二氧噻吩($C_6H_6O_2S$, EDOT), 酷尔化学科技有限公司; PSS[$(C_8H_8O_3S)_n$], 上海润意化学科技有限公司; 乙炔黑, 郑州景弘新能源科技有限公司; 聚四氟乙烯乳液[$(C_2F_4)_n$, PTFE], 郑州景弘新能源科技有限公司, 以上原料均为工业品。氯化高铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、盐酸(HCl)、硫酸(H_2SO_4)、硝酸钠($NaNO_3$)、高锰酸钾($KMnO_4$)、过氧化氢(H_2O_2)、HI、无水乙醇(CH_3CH_2OH), 以上药品均为分析纯试剂, 国药集团化学试剂有限公司。天然鳞片石墨(粒径 $75\mu m$), 山东瑞盛石墨有限公司。

X射线衍射仪(XRD, D/max-2550PC型), 日本理学公司; 激光共焦显微拉曼光谱仪(LabRAM HR800型), 日本 Horiba 公司; 扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800型), 日本日立公司; 电化学工作站(CHI660D型), 上海辰华公司。

1.2 实验方法

1.2.1 GO 的制备

采用改进的 Hummers 法^[6]制备 GO, 石墨、 Na_2NO_3 、浓 H_2SO_4 、 $KMnO_4$ 质量比为 1:0.65:55:3.5。将石墨、 Na_2NO_3 、浓 H_2SO_4 (质量分数 98%) 加入 250mL 三口烧瓶中, 于冰水浴中搅拌均匀。称取适量 $KMnO_4$ 以 0.5g/min 的速度缓慢加入到反应体系中, 维持冰水浴反应 1h。将反应体系升温至 35℃ 反应 3h, 缓慢滴加 40mL 去离子水并升温至 90℃ 反应 45min。对反应体系进行降温处理, 滴加去离子水 60mL, 冷却至室温后滴入 30mL H_2O_2 (质量分数 30%) 溶液, 无明显反应后继续搅拌 10min。反应结束后, 对反应液进行水洗离心。

1.2.2 GO/PEDOT:PSS 复合材料的制备

采用原位聚合法制备 GO/PEDOT:PSS 反应液。取一定量去离子水, 将 pH 调至 1 待用。取一定量的 GO 和 0.7g PSS 置于 50mL 去离子水中, 并调节 pH=1, 超声分散 1h, 然后置于三口烧瓶中搅拌 1h。取 0.7g EDOT 置于 10mL pH=1 的去离子水中, 超声 1h 后加入到上述反应体系中机械搅拌 4h。将 1mL 0.005mol/L 的 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液与 1.072g $K_2S_2O_8$ 加入至 40mL pH=1 的去离子水中, 将引发剂和氧化剂溶液缓慢滴加至反应体系中, 滴加完

毕剧烈搅拌 24h。

1.2.3 RGO/PEDOT:PSS 复合材料的制备

采用 HI 整体还原法还原 GO。将制备的 GO/PEDOT:PSS 反应液加入三口烧瓶中, 加入 2mL HI 溶液, 将反应体系加热至 80℃ 反应 12h, 冷却至室温, 并将反应液置于透析袋中透析去离子化。将去离子化的复合材料烘干, 待用。所制 RGO/PEDOT:PSS 复合材料编号分别为 S1、S2、S3、S4、S5。制备复合材料所需原料配比见表 1。

表 1 RGO/PEDOT:PSS 制备复合材料所需原料配比

样品编号	EDOT/g	PSS/g	GO/g	$m(GO):m(PEDOT:PSS)$
S1	0.7	0.7	0.21	3:20
S2	0.7	0.7	0.42	6:20
S3	0.7	0.7	0.70	10:20
S4	0.7	0.7	1.05	15:20
S5	0.7	0.7	1.40	20:20

1.3 测试与表征

利用 X 射线衍射仪测试样品结构。测试条件: 电压 40kV、电流 450mA、Cu 靶射线(波长 = 0.15406nm)、扫描范围 $2\theta=3\sim40^\circ$, 扫描步长 0.02°。

利用拉曼光谱仪对样品进行测试。测试条件: 数值孔径为 0.25; 工作距离 = 10.6mm; 空间分辨率 $3\mu m$; 600groove/mm 全息光栅; 功率 ~ 6.8mW。

利用扫描电子显微镜对所制样品的微观形貌进行分析。测试条件: 工作距离 10mm、电压 15kV、电流 60mA。

利用电化学工作站对样品的循环伏安曲线、恒流充放电曲线、交流阻抗谱进行分析测试。循环伏安电压范围 -1~0V, 扫描速率为 5~50mV/s, 恒流充放电曲线的电压范围 0~1V, 交流阻抗扫描频率范围 0.01~100000Hz, 正弦波振幅 10mV。采用 1mol/L 的 KOH 水溶液作为电解液进行测试。

复合材料比电容计算方法见式(1):

$$C = \frac{A}{sm\Delta V} \quad (1)$$

式中, C 为比电容, F/g; A 为曲线积分面积, $A \cdot V$; s 为扫描速率, V/s; m 为电极活性物质的质量, g; ΔV 为电压窗口, V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a) 为石墨、GO 和 RGO 的 XRD 谱图。从图 1(a) 可以看出, 石墨在衍射角 $2\theta=26.5^\circ$ 处出现

高强度且尖锐的衍射峰,说明石墨的空间片层排列非常整齐。而从 GO 的 XRD 谱图可以看出,在衍射角 $2\theta=9.5^\circ$ 处出现尖锐的衍射峰^[7],特征峰强度变小,且石墨的特征峰消失,说明石墨已被成功剥离,在 GO 层上、层间及边缘存在大量的含氧官能团(羧基、羟基及环氧基等)使层间距变大,完整的蜂巢结构被破坏,存在缺陷结构。从 RGO 的 XRD 谱图可以看出,还原后的 GO 在原始石墨的特征衍射峰附近($2\theta=24.7^\circ$)出现了较弱但比较宽的衍射峰,这是因为在 GO 的还原过程中,大部分含氧基团被去除造成的^[8]。

图 1(b)为 PEDOT:PSS 和 RGO/PEDOT:PSS (样品 S1)的 XRD 谱图。从 PEDOT:PSS 的 XRD 谱图可以看出,在衍射角 $2\theta=17.6^\circ$ 和 25.5° 处出现较宽的特征峰,且 PEDOT:PSS 是无定形结构。对比 2 个样品的 XRD 谱图发现,通过原位聚合 RGO 已成功掺杂到 PEDOT:PSS 中^[9]。

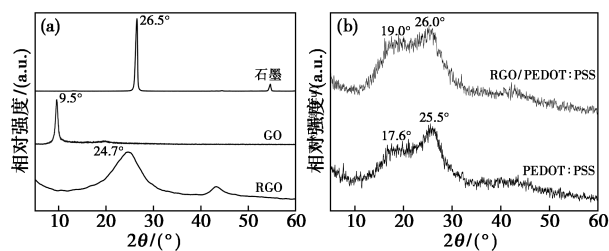


图 1 样品的 XRD 谱图

[(a) 石墨、GO 和 RGO; (b) PEDOT:PSS 和

RGO/PEDOT:PSS(样品 S1)]

2.2 拉曼光谱分析

图 2 为 GO 和 RGO 的拉曼光谱谱图。从图可以清楚地看到碳原子晶体的 2 个拉曼特征峰,分别是位于 1350cm^{-1} 附近的 D 峰和位于 1580cm^{-1} 附近的 G 峰。D 峰代表的是碳晶格的缺陷和表面的官能化程度,是由碳原子的无序性诱导引起的;G 峰代表的是碳原子 sp^2 杂化面内的伸缩振动,该峰对石墨烯的层数非常敏感,通过 G 峰的位置可以判断特定石墨烯样品的层数,随着层数的增加,G 峰位置

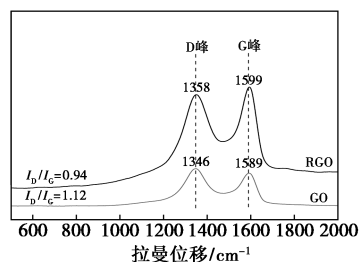


图 2 GO 和 RGO 的拉曼光谱谱图

朝低能量方向移动。通常用 D 峰强度(I_D)与 G 峰强度(I_G)的比值(I_D/I_G)表示石墨烯的石墨化程度。从图 2 可知,GO 的 I_D/I_G 为 1.12,而 RGO 的 I_D/I_G 为 0.94,说明 RGO 的缺陷结构比 GO 少,通过还原之后,GO 的含氧基团被成功去除,缺陷结构明显减少^[10]。

2.3 SEM 分析

图 3(a)为石墨的 SEM 图。从图中可以清楚地观察到石墨具有代表性的鳞片状结构,片层较厚且紧密,表面光滑。图 3(b)为 GO 的 SEM 图,从图可以明显地看到 GO 的形貌呈半透明薄纱状,且表面卷曲褶皱,这可能是由于 GO 层间引入了含氧官能团,导致其稳定的蜂巢结构被破坏,受力变化而造成的。对比图 3(a)和图 3(b)可以看出,石墨和 GO 的形态不同,石墨层数较多,表面较为平滑且呈现出平整的岩层状,而 GO 的片层较薄、表面褶皱较多,说明通过 Hummers 法成功将石墨插层剥离,得到了单层或少层的 GO。图 3(c)为 RGO/PEDOT:PSS (样品 S1)的 SEM 图。PEDOT:PSS 和 RGO 的 π - π 键相互作用使 PEDOT:PSS 紧紧地包覆在石墨烯表面^[5],可以看出薄膜表面光滑紧密,有轻微褶皱,说明制备的薄膜厚度较均匀。

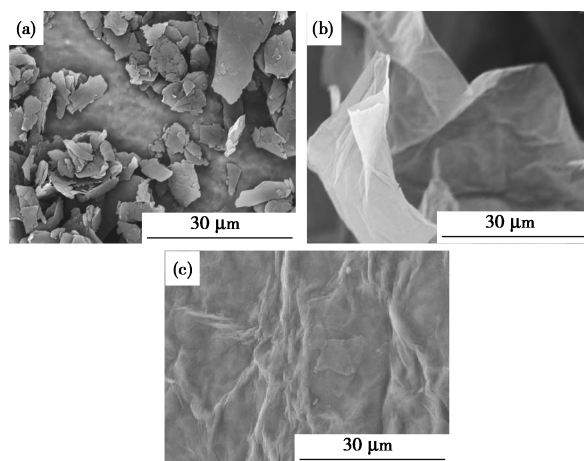


图 3 样品的 SEM 图

[(a) 石墨; (b) GO; (c) RGO/PEDOT:PSS(样品 S1)]

2.4 电化学性能测试

2.4.1 循环伏安测试

在不同扫描速率条件下对样品 S1—S5 进行循环伏安测试[见图 4(a)—图 4(e)]。由图可知,样品的循环伏安曲线在形状上基本相似,随着扫描速率的逐渐增大,同一样品循环伏安曲线的形状由矩形逐渐变为叶型,材料的比电容随着扫描速率的增大衰减较为明显。主要原因是扫描速率较大时,化学

极化和浓差极化增强,电极材料活性物质的利用率有所降低。在高扫描速率下,样品 S2 的循环伏安曲线的对称性仍然较好且比电容较高,说明样品 S2 具有较好的功率特性。图 4(f)是扫描速率为 5mV/s 条件下样品 S1—S5 的循环伏安曲线,通过式(1)计算出样品 S1—S5 的比电容分别为 78.95, 146.25, 116.38, 104.00, 109.26F/g。样品 S2, 即 GO 与 PEDOT:PSS 质量比为 6:20 时合成的 RGO/PEDOT:PSS 复合材料的比电容最大,电容性能最好。导电聚合物主要是通过法拉第电容储存能量,具有更高的能量密度,而石墨烯是通过双电层电容储存能量,具有高比功率,在复合材料中二者具有协同效应。如果导电聚合物在复合材料中所占的比例过大,会使导电聚合物在石墨烯片表面进一步团聚,造成复合材料比表面积缩小,从而制约了复合材料比电容的进一步提高;如果石墨烯在复合材料中所占比例太大,则会降低复合材料的能量密度^[11]。PSS 的掺杂加强了聚合物内部载流子的传输,使其复合物比纯 PEDOT 拥有更高的功率密度,这与文献^[12-13]的结论是相符的。

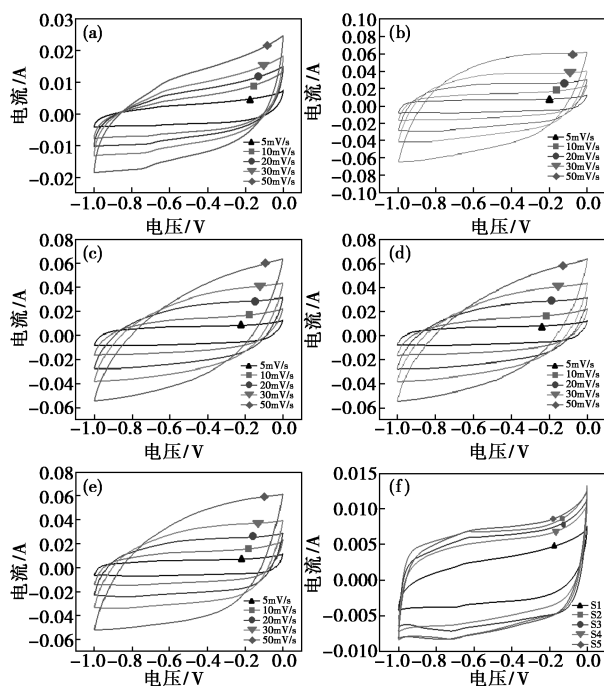


图4 样品循环伏安曲线图

[(a)样品 S1;(b)样品 S2;(c)样品 S3;(d)样品 S4;(e)样品 S5;
(f)扫描速率为 5mV/s 时样品 S1—S5 的循环伏安曲线]

2.4.2 恒流充放电性能测试

在电压窗口 0~1V、恒电流充放电电流密度 10mA/cm² 条件下,样品 S1—S5 的测试结果见图 5(a)。从图可知,复合材料的充放电曲线近似三角形

且较为对称,说明复合材料具有较好的可逆性。对比样品 S1—S5 的恒流充放电曲线发现,样品 S1、S4、S5 的恒流充放电曲线对称性较差,样品 S3、S2 的恒流充放电曲线较为对称,但样品 S2 曲线更近似三角形且具有较多的放电时间,与循环伏安曲线吻合。从图 5(b)可知,在不同的电流密度下,样品 S2 的充放电曲线仍保持较为对称的三角形形状,说明复合材料具有较好的电容性能。

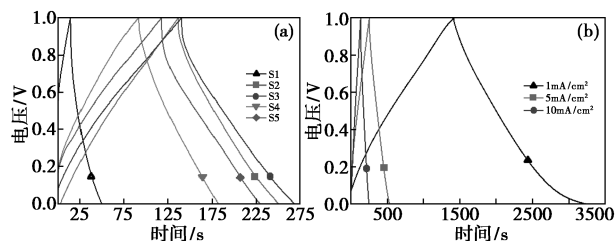


图5 样品的恒流充放电曲线图

[(a)电流密度为 10mA/cm² 时样品 S1—S5 的恒流充放电曲线;
(b)电流密度不同时样品 S2 的恒流充放电曲线]

2.4.3 交流阻抗性能测试

交流阻抗谱以测量得到的频率范围很宽的阻抗谱图来研究电极系统,速度快的子过程出现在高频区,速度慢的子过程出现在低频区。Nyquist 阻抗图主要通过曲线在高频区和低频区的表现来分析材料的电容性能。样品交流阻抗图谱在高频区都近似为一个半圆,半圆与 Z' 轴的交点值代表三电极体系的内阻,包括溶液电阻、活性物质自身电阻及体系的接触电阻,半圆半径反映了电解液/活性物质界面上的电荷转移电阻。如图 6 所示,在高频区样品 S1—S5 的曲线与 Z' 轴的交点值分别为 1.54Ω、1.36Ω、1.26Ω、1.37Ω、1.42Ω,这说明体系的内阻较小,并且样品 S2 半圆弧的半径最小,说明样品的电荷转移电阻最小,电子传输能力最好。图谱的另一部分是低频区的近似直线部分,对应的是电解液扩散引起的 Warburg 阻抗^[14]。从图 6 可以看出,样品 S2 在

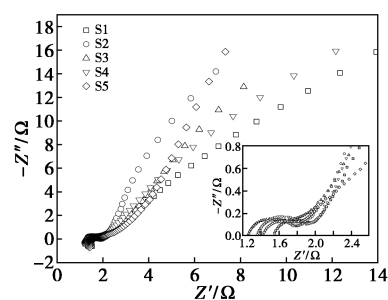


图6 样品的交流阻抗谱图

(注: Z' 为组成电极交流阻抗的实部; $-Z''$ 为组成电极交流阻抗的虚部)

低频区的曲线斜率较大,说明电解液中的离子向电极中快速扩散,有利于在电容器工作时快速提供电流,表明复合材料具有较好的电容特性。

3 结论

(1)采用改进的 Hummers 法成功合成 GO,并通过原位聚合法合成 GO/PEDOT:PSS 复合材料,改变此过程中 GO 的掺杂含量,并使用 HI 还原成功制备 5 种不同的 RGO/PEDOT:PSS 复合材料。

(2)SEM 分析表明,天然石墨的片层堆积紧密,GO 片层呈薄如蝉翼状,且存在一定的卷曲褶皱;RGO/PEDOT:PSS 复合材料表面 PEDOT:PSS 包覆在 RGO 的表面。

(3)GO 与 PEDOT:PSS 质量比为 6:20 时,RGO/PEDOT:PSS 复合材料(样品 2)的循环伏安曲线更近似矩形,恒流充放电曲线更接近三角形,说明样品 S2 的电化学性能最佳,比电容最高达 146.25F/g,循环稳定性较好。

参考文献

- [1] 谈述战,王梦媚,葛传良,等.石墨烯产业化制备技术及其应用研究进展[J].工程塑料应用,2013,41(8):120-124.
- [2] Peplow M. Graphene booms in factories but lacks a killer app [J]. Nature, 2015, 522(7556): 268.
- [3] Liu Y, Weng B, Razal J M, et al. High-performance flexible all-solid-state supercapacitor from large free-standing graphene-PEDOT/PSS films [J]. Scientific reports, 2015, 5: 17045-17045.
- [4] Zheng Y, Lee D, Koo H Y, et al. Chemically modified graphene/PEDOT:PSS nanocomposite films for hydrogen gas sensing[J]. Carbon, 2015, 81: 54-62.
- [5] Chen T, Qiu J, Zhu K, et al. Ultra high permittivity and significantly enhanced electric field induced strain in PEDOT:PSS-

RGO@ PU intelligent shape-changing electro-active polymers [J]. RSC Advances, 2014, 4(109): 64061-54067.

- [6] Zinadini S, Zinatizadeh A A, Rahimi M, et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 453: 292-301.
- [7] Fan Z J, Kai W, Yan J, et al. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide [J]. ACS Nano, 2010, 5(1): 191-198.
- [8] Zhang S, Shao Y, Liao H, et al. Polyelectrolyte-induced reduction of exfoliated graphite oxide: a facile route to synthesis of soluble graphene nanosheets [J]. ACS Nano, 2011, 5(3): 1785-791.
- [9] Yoo D, Kim J, Kim J H. Direct synthesis of highly conductive poly (3,4-ethylenedioxythiophene): poly (4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems [J]. Nano Research, 2014, 7(5): 717.
- [10] Zhou X, Bai Z, Wu M, et al. 3-Dimensional porous N-doped graphene foam as a non-precious catalyst for the oxygen reduction reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 3343-3350.
- [11] 金莉,孙东,张剑荣.石墨烯/聚 3,4-乙烯二氧复合物的电化学制备及其在超级电容器中的应用 [J]. 无机化学学报, 2012, 28(6): 1084-1090.
- [12] Lefebvre M, Qi Z, Rana D, et al. Chemical synthesis, characterization, and electrochemical studies of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrene-4-sulfonate) composites [J]. Chemistry of materials, 1999, 11(2): 262-268.
- [13] Carlberg J, Inganäs O. Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) as electrode material in electrochemical capacitors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 61-64.
- [14] Zhao Z, Richardson G F, Meng Q, et al. PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors [J]. Nanotechnology, 2015, 27(4): 042001.

收稿日期: 2017-08-02

修稿日期: 2018-08-20

(上接第 150 页)

- [14] Zhao L, Jia J, Yang Z, et al. One-step synthesis of CdS nanoparticles/MoS₂ nanosheets heterostructure on porous molybdenum sheet for enhanced photocatalytic H₂ evolution [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2017, 210: 290-296.
- [15] Zhang S, Huang Z Q, Ma Y, et al. Solid frustrated-Lewis-pair catalysts constructed by regulations on surface defects of porous nanorods of CeO₂ [J]. Nature Communications, 2017, 8: 15266-15275.
- [16] Tian F, Hou D, Hu F, et al. Poreous TiO₂ nanofibers decorated CdS nanoparticles by SILAR method for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity [J]. Applied Surface Sci-

ence, 2017, 391: 295-302.

- [17] Cao P, Gu R, Tian Z. Electrochemical and surface-enhanced raman spectroscopy studies on inhibition of iron corrosion by benzotriazole [J]. Langmuir, 2002, 18(20): 7609-7615.
- [18] Vanmanh N, Weili L, Vanhuan P, et al. A CdS/ZnSe/TiO₂ nanotube array and its visible light photocatalytic activities [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 462: 389-396.
- [19] Cheng W, Li C, Ma X, et al. Effect of SiO₂-doping on photogenerated cathodic protection of nano-TiO₂ films on 304 stainless steel [J]. Materials & Design, 2017, 126: 155-161.

收稿日期: 2018-09-11